

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C01B 21/14	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/07637 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Februar 1999 (18.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04850 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. August 1998 (04.08.98) (30) Prioritätsdaten: 197 33 681.7 4. August 1997 (04.08.97) DE (71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder: WATZENBERGER, Otto; Sedanstrasse 15, D-68199 Mannheim (DE). MAUER, Peter; Im Mosenborn 33, D-67169 Kallstadt (DE). STRÖFER, Eckhard; Karl-Kuntz-Weg 9, D-68163 Mannheim (DE). SCHELLING, Heiner; Weisenheimer Strasse 1, D-67281 Kirchheim (DE). SCHNEIDER, Hans-Michael; Zum Mersch 7, D-67549 Worms (DE). (74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER; Stern- wartstrasse 4, D-81679 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN AQUEOUS SOLUTION OF FREE HYDROXYLAMINE

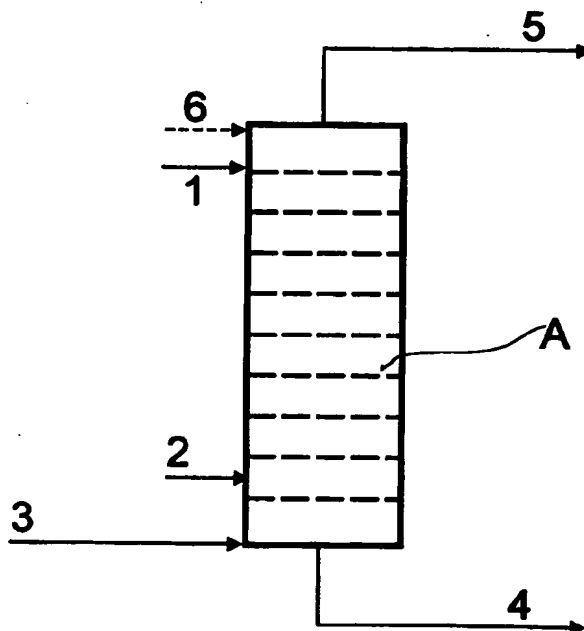
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER WÄSSRIGEN LÖSUNG VON FREIEM HYDROXYLAMIN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing an aqueous solution of free hydroxylamine by treating a hydroxylammonium salt with ammonia in the counter-current in a stripping column. As a result, hydroxylamine is released and at the same time, the solution obtained is separated into an aqueous hydroxylamine solution and a salt fraction by distillation. The inventive method is simple and mild, and can be carried out on a large scale. The risk of decomposition is minimal due to the low thermal burden, the low concentration of hydroxylamine and the short residence time involved in the process.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung von freiem Hydroxylamin durch Behandlung eines Hydroxylammoniumsalzes mit Ammoniak im Gegenstrom in einer Stripkolonne, wodurch Hydroxylamin freigesetzt und gleichzeitig die erhaltene Lösung destillativ in eine wässrige Hydroxylaminlösung und eine Salzfraktion aufgetrennt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ist einfach und schonend und in großem Maßstab durchführbar. Aufgrund der geringen thermischen Belastung, der niedrigen Konzentration an Hydroxylamin und der kurzen Verweilzeit im Prozess ist die Zersetzungsgefahr minimiert.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung von freiem Hydroxylamin

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung metallionenfreier wässriger Lösungen von freiem Hydroxylamin.

- 10 Hydroxylamin (HA) ist ein wichtiges Zwischenprodukt für die chemische Industrie. Es bedarf jedoch besonderer Vorsicht bei der Handhabung, weil es die Augen, die Haut und die Schleimhäute reizt und allergen wirken kann. Vor allem aber ist es thermisch instabil, d.h. es zersetzt sich, insbesondere bei Anwesenheit von
- 15 Metallionen, im stark basischen Milieu und in höherer Konzentration, langsam bis explosionsartig.

- Hydroxylamin wird großtechnisch als Hydroxylammoniumsalz, üblicherweise als Hydroxylammoniumsulfat, hergestellt und auch als
- 20 solches eingesetzt. Häufig ist aber die Anwendung einer salz- und metallionenfreien wässrigen Lösung von freiem Hydroxylamin hoher Konzentration erforderlich. Um den oben genannten Problemen und insbesondere der Zersetzlichkeit des Hydroxylamins vorzubeugen, hat die Fachwelt bei der Gewinnung salzfreier Hydroxylamin-
- 25 Lösungen die Anwendung klassischer Methoden der Großchemie zur Anreicherung destillierbarer Substanzen, beispielsweise die Destillation, vermieden. Die Destillation von Hydroxylamin, selbst im Labormaßstab, wird sogar als besonders gefährliche Operation bezeichnet, siehe Roth-Weller: Gefährliche Chemische Reak-
- 30 tionen, Stoffinformationen Hydroxylamin, Seite 3, 1984, 2, Eco-med-Verlag. Die Destillation von Hydroxylamin in technischem Maßstab wurde deshalb auch nie in technischen Veröffentlichungen in Betracht gezogen. Stattdessen ist man auf Spezialmethoden ausgewichen, die jedoch alle mit gravierenden Nachteilen behaftet
- 35 sind.

- So wurde versucht, freies Hydroxylamin von wässrigen Salzlösungen mit Hilfe von Ionenaustauschern abzutrennen, siehe beispielsweise
- 40 US-A-4,147,623, EP-A-1787, EP-A-237052 und Z. Anorg. Ch. 288, 28-35 (1956). Ein derartiges Verfahren führt jedoch nur zu verdünnten Lösungen bei niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten. Außerdem reagiert Hydroxylamin mit vielen Ionenaustauschern oder wird von diesen zersetzt.
- 45 Eine weitere Methode besteht in der Elektrodialyse einer wässrigen Hydroxylammoniumsalzlösung in Elektrolysezellen mit semipermeablen Membranen, wie es beispielsweise in der DE-A-33 47 259,

der JP-A-123771 und JP-A-123772 beschrieben ist. Ein derartiges Verfahren ist jedoch technisch und wirtschaftlich aufwendig und hat bislang keinen Eingang in die Technik gefunden.

- 5 Aus der DE-A-35 28 463 ist bekannt, freies Hydroxylamin aus Hydroxylammoniumsulfat durch Behandlung mit Calcium-, Strontium- oder Bariumoxid und Abtrennung der unlöslichen Erdalkalimetallsulfate herzustellen. Bei dieser Methode bereitet die Abtrennung der feinteilig anfallenden Sulfate große Schwierigkeiten. Hinzu
10 kommt, dass nur verdünnte Lösungen erhalten werden und dass freies Hydroxylamin bei Verwendung von Calciumoxid oder Calciumhydroxid aufgrund der relativ guten Löslichkeit des Calciumsulfats noch unerwünscht hohe Ionenmengen enthält. Bei Verwendung von Strontium- und Bariumverbindungen stehen einem technischen
15 Produktionsverfahren zudem der relativ hohe Preis und vor allem die Toxizität entgegen.

- Die DE-A-12 47 282 beschreibt ein Verfahren, bei dem man alkoholische Lösungen von freiem Hydroxylamin durch Umsetzen von Hydroxylammoniumsulfat mit Ammoniak in Alkohol als Lösungsmittel und
20 Abtrennen des Ammoniumsulfats erhält. Ein ähnliches Verfahren beschreibt die EP-A-108 294. Für eine Reihe von Anwendungen sind alkoholische Lösungen aber ungeeignet und unerwünscht. So müssen bei der Handhabung derartiger Lösungen besondere Vorkehrungen wegen ihrer Brennbarkeit getroffen werden. Weiter muss der eingesetzte Alkohol in aller Regel aufwendig zurückgewonnen werden, da sich eine Einleitung von größeren Mengen an Alkohol in Kläranlagen oder in Vorfluter verbietet.

- 30 Schließlich beschreibt die DE-A-36 01 803 ein Verfahren zur Gewinnung von wässrigen Lösungen von freiem Hydroxylamin, bei dem man Hydroxylammoniumsulfat mit Ammoniak in niederen Alkoholen umsetzt, das ausgefallene Ammoniumsulfat abtrennt, die alkoholische Lösung von freiem Hydroxylamin mit Wasser versetzt und aus der so
35 erhaltenen Lösung den Alkohol abdestilliert. Auch für dieses Verfahren gelten die oben genannten Nachteile beim Arbeiten mit Alkohol. Außerdem ist aufgrund der Zersetzlichkeit des Hydroxylamins in Verbindung mit der Brennbarkeit der Alkohole besondere Vorsicht in der abschließenden Destillationsstufe erforderlich.
- 40 Allen Verfahren des Standes der Technik ist gemeinsam, dass sie für die Durchführung in technischem Maßstab nicht geeignet sind bzw. einen unwirtschaftlich hohen zusätzlichen Sicherheitsaufwand erfordern.

- 45 Für die Zersetzung von Hydroxylamin wird eine Temperatur oberhalb von 65 °C als kritisch angesehen. Bei einer Differenzthermoanalyse wurde die Onset-Temperatur einer 50 gew.-%igen wässrigen Hydro-

xylaminlösung (im Glastiegel) zu 70 °C ermittelt. Die freigesetzte Wärmemenge von ca. 2,2 kJ / g 50 gew.-%iger Lösung bestätigt das hohe thermische Potential des Stoffes. Die Differenzthermoanalyse ist eine mikrothermoanalytische Methode, die zur Abschätzung der thermischen Stabilität und des thermischen Potentials herangezogen wird. Die Onset-Temperatur ist die niedrigste Umgebungstemperatur, bei der in der Probe bei einer Aufheizrate von 1 K/min, beginnend bei 30 °C, eine merkliche exotherme Reaktion abläuft. Aus Sicherheitsgründen soll Verarbeitungstemperatur deutlich unterhalb der Onset-Temperatur liegen.

So beschreibt die US-A-4 956 168 im Rahmen der Herstellung von Hydroxylaminnitrat, dass eine Aufschlammung von Hydroxylaminsulfat in Alkohol bei einer Temperatur die 65 °C nicht überschreitet, hergestellt wird. Diese Aufschlammung wird dann mit Ammoniak bei einer Temperatur ≤ 65 °C behandelt, um eine alkoholische Hydroxylaminlösung herzustellen.

Die US-A-5 472 679 wiederum beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer alkoholfreien, wässrigen Hydroxylaminlösung durch Umsetzung einer Hydroxylaminsulfatlösung mit einer geeigneten Base bei einer Temperatur bis etwa 60 °C. Das erhaltene Gemisch wird dann einer Destillation unter verringertem Druck bei einer Temperatur von weniger als 65 °C unterworfen. Man erhält einen festen Rückstand (das bei der Freisetzung des Hydroxylamins gebildete Salz) und als Destillat eine wässrige Hydroxylaminlösung, die 16 bis 23 Gew.-% Hydroxylamin enthält. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass unter Vakuum gearbeitet und die Temperatur sehr sorgfältig kontrolliert werden muss. Es hat ferner folgende weitere Nachteile:

- Der Niederschlag bedingt ein Arbeiten mit Feststoffen. Bei einem kontinuierlichen Verfahren müsste der Feststoff entsprechend kontinuierlich ausgeschleust werden. Dies kann verfahrenstechnisch große Probleme bereiten, wenn es sich wie z. B. bei Natriumsulfat um einen zum Verbacken neigenden Feststoff handelt.
- Die "Destillation" bis zur Trockne, korrekt als Eindampfen bezeichnet, läuft derart ab, dass zunächst der Leichtsieder Wasser abdampft. Der Schwertsieder HA reichert sich an. Es ist bekannt, dass die Zersetzungsneigung des HA mit der Konzentration an HA steigt. Damit steigen die Verluste an HA während des Prozesses. Es steigt das Risiko, dass es aufgrund der hohen Konzentration an HA zu einer explosionsartig verlaufenden Zersetzung kommt. Es ist bekannt, dass reines HA, bzw. HA > 70 Gew.-% sich explosiv zersetzen kann. Für den ge-

nannten Prozess sind somit entsprechende Sicherheitsanforderungen zu erfüllen.

- Der verbleibende Feststoff wird noch Restanteile an HA enthalten (An der Oberfläche adsorbiertes HA, HA in Feststoffzwischenräumen). Der Feststoff muss daher in einem gesonderten Entsorgungsverfahren dekontaminiert werden.

Das Eindampfen stellt somit kein im großtechnischen Maßstab vor-
teilhaft durchführbares Verfahren dar.

In der WO 97/22551 wird ein Verfahren zur Herstellung wässriger Lösungen von freiem Hydroxylamin beschrieben. Dabei wird ein Hydroxylammoniumsalz mit einer geeigneten Base in Wasser behandelt, aus der erhaltenen Lösung werden gegebenenfalls unlösliche Bestandteile abgetrennt, die erhaltene Lösung wird destillativ bei einer Tempertur oberhalb 80 °C in eine wässrige Hydroxylaminfraktion und eine Salzfraktion aufgetrennt, und falls gewünscht, wird die erhaltene wässrige Hydroxylaminlösung in einer Destillationskolonne aufkonzentriert, indem über Kopf dieser Kolonne Wasser abgezogen wird.

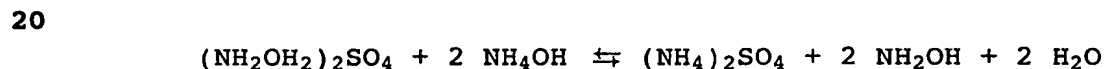
Dieses Verfahren liefert nur dann eine vollständig Ausbeute an freiem Hydroxylamin, wenn zu dessen Freisetzung starke Basen eingesetzt werden. Aus wirtschaftlichen Gründen wird großtechnisch als billige starke Base bevorzugt Natronlauge eingesetzt. Dabei wird dann als Nebenprodukt der Hydroxylaminfreisetzung Natriumsulfat gebildet. Dieses Salz fällt als wässrige Lösung an. Bei dem genannten Verfahren wird das freigesetzte Hydroxylamin durch Strippen mit Dampf aus der Salzlösung abgetrennt. Der Zulauf zu dieser Stripkolonne darf keinen Feststoff (ausgefallenes Salz) enthalten, damit ein Verstopfen der Kolonne vermieden wird. Aus diesem Grunde ist man bei diesem Prozess bei Verwendung von Natronlauge durch die Löslichkeitsgrenze von Natriumsulfat in der Wasser-Hydroxylaminlösung limitiert. Die Löslichkeit von Natriumsulfat in einer ca. 10 gew.-%igen Hydroxylamin-Wasser-Lösung beträgt ca. 24 Gew.-% bei 100 °C. Durch diese niedrige Löslichkeit ist auch die Konzentration an freiem Hydroxylamin in der Freisetzungslösung auf maximal ca. 10 Gew.-% limitiert, sofern keine Feststoffabtrennung vorgeschaltet wird. Aufgrund der leichten Zersetzlichkeit des Hydroxylamins, dessen sensibilisierender Wirkung und der Verbackungsneigung von Natriumsulfat wird man dies jedoch technisch wenn irgend möglich vermeiden.

Die durch die Löslichkeit des Natriumsulfats limitierte Hydroxylaminkonzentration begrenzt die maximal erreichbare Kapazität der technischen Anlage. Die Verwendung von Natronlauge führt zudem

unweigerlich dazu, dass die Produktlösung immer, wenn auch in geringem Maße, Metallionen (Natriumionen) enthält.

Von großem technischem und wirtschaftlichem Vorteil wäre es, wenn man alternativ billigen Ammoniak einsetzen könnte. Die Wasserlöslichkeit von Ammoniumsulfat ist mit 50,9 Gew.-% bei 100 °C mehr als doppelt so hoch wie die von Natriumsulfat. Dadurch könnte die Hydroxylaminkonzentration und damit die Anlagenkapazität weit mehr als verdoppelt werden. Das bei der Neutralisation erhaltene Ammoniumsulfat kann zudem als wertvoller Dünger weiterverwertet werden, während Natriumsulfat als wertloser Ballast in die Abwasseraufbereitung abgegeben werden muss. Durch die Verwendung von Ammoniak als Base zur Hydroxylaminfreisetzung wird der Eintrag von Metallionen in das Produkt automatisch ausgeschlossen.

Ammoniak ist aber eine weit schwächere Base als Natronlauge. Während mit Natronlauge Hydroxylamin vollständig aus Hydroxylammoniumsulfat verdrängt werden kann, gelingt dies mit Ammoniak nicht. Bedingt durch das sich einstellende Gleichgewicht:



werden nur ca. 60-70 % des vorliegenden Hydroxylamins freigesetzt. Der Rest liegt weiterhin als Sulfat gebunden vor. Dementsprechend kann mit dem vorgenannten Stripverfahren nur eine Hydroxylaminausbeute von 60-70 % erreicht werden. Über 30 % des Hydroxylamins würden als Hydroxyammoniumsulfat die Stripkolonne über den Sumpf in Richtung Abwasserbehandlung verlassen und wären damit für die technische Verwertung verloren. Diese hohe Hydroxylammoniumfracht würde zudem eine aufwendige Abwasserbehandlungseinrichtung erforderlich machen. Die Verwendung von Ammoniak stellt damit für das einfache Stripverfahren keine wirtschaftliche Alternative dar.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen, metallionenfreien Lösungen von freiem Hydroxylamin zur Verfügung zu stellen, das einfach und in technischem Maßstab durchführbar ist und die Verwendung von kostengünstigem Ammoniak für die vollständige metallionenfreie Hydroxylaminfreisetzung und -abtrennung ermöglicht.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird, wenn man das Hydroxylammoniumsalz in wässriger Phase im Gegenstrom mit Ammoniak behandelt und dabei gleichzeitig die erhaltene Lösung durch Strippen mit Dampf in eine wässrige Hydroxylaminlösung und eine Salzfraktion auftrennt.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung von freiem Hydroxylamin durch Behandlung einer Hydroxylammoniumsalzlösung mit einer Base und destillativer Auftrennung der erhaltenen Lösung in eine wässrige Hydroxylaminlösung und eine Salzfraktion, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Lösung im Gegenstrom mit Ammoniak oder Ammoniakwasser als Base behandelt und gleichzeitig durch Behandlung mit Wasser und/oder Wasserdampf die Auftrennung vornimmt.
- 10 Als Hydroxylammoniumsalz kommen im Allgemeinen die Hydroxylammoniumsalze von Mineralsäuren, wie z.B. der Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salzsäure, üblicherweise in wässriger Lösung, zur Anwendung.
- 15 Das Hydroxylammoniumsalz wird mit Ammoniak oder Ammoniakwasser in wässriger Lösung im Gegenstrom behandelt. Anstelle von Ammoniak sind auch andere flüchtige Basen geeignet. Brauchbare flüchtige Basen sind z. B. Mono-, Di- oder Trialkylamine, wie Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin oder Triethylamin, Mono-, Di- oder Trialkanolamine, wie Diethanolamin und cyclische Amine, wie Pyrrolidin oder Piperidin. Die Menge der Base wird so gewählt, dass das Hydroxylammoniumsalz vollständig oder zumindest zum überwiegenden Teil in freies Hydroxylamin überführt wird. Dies kann kontinuierlich oder diskontinuierlich und bei Temperaturen im Bereich von etwa 10°C bis 120°C erfolgen. Man erhält eine wässrige Lösung, die freies Hydroxylamin enthält und eine hydroxylaminfreie Lösung, die das Salz enthält, das aus dem Basenkation und dem im Hydroxylammoniumsalz vorhandenen Säureanion stammt.
- 30 Die Hydroxylaminfreisetzung und die Trennung der erhaltenen Lösung in eine wässrige Hydroxylaminlösung und eine Salzfraktion erfolgt vorzugsweise durch Behandlung im Gegenstrom mit Ammoniak und Wasserdampf mit Hilfe einer Stripkolonne (Strip-Reaktionskolonne). Diese ist mit üblichen Trennböden wie z.B. Sieb- oder Glockenböden, oder einer üblichen Packung versehen, z.B. Raschig-Ringen, Pall-Ringen, Sattelnkörpern etc., und weist vorzugsweise eine theoretische Bodenzahl im Bereich von 10 bis 60 auf. Die Zuleitung der Hydroxylammoniumsalzlösung, die gegebenenfalls mit Stabilisator versetzt werden kann, erfolgt direkt auf den Kopf der Kolonne (Oberteil der Packung bzw. oberster oder einer der obersten Böden).
- 45 In der Stripkolonne erfolgt die Neutralisation und die Zerlegung der Lösung derart, dass die Salzfraktion am Sumpf der Kolonne und eine wässrige Hydroxylaminlösung in Höhe des Zulaufbodens, oder oberhalb davon abgezogen wird. Um dies zu erreichen, ist es er-

forderlich, die Hydroxylammoniumsalzlösung durch Einleiten von Ammoniak oder Ammoniakwasser und von Wasser und/oder Wasserdampf in den Kolonnensumpf im Gegenstrom zu behandeln. Beim Einleiten von Wasser und/oder Ammoniakwasser ist der Sumpf durch Wärmetau-
5 scher entsprechend zu beheizen, um die wässrige Lösungen zu verdampfen. Bei Verwendung von Ammoniakwasser kann die einzuleitende Menge an Wasser oder Wasserdampf reduziert werden oder sogar entfallen. Allerdings ist dann gegebenenfalls eine Sumpfbeheizung erforderlich.

10

Bei einer Hydroxylammoniumsulfatkonzentration von 5 bis 80 Gew.-% in der Feedlösung beträgt der Mengenstrom an Wasser bzw. Wasserdampf im Allgemeinen das 1- bis 8-fache, insbesondere das 1 bis 5-fache der Feed-Menge. Die Temperatur des eingeleiteten Wasser-
15 dampfs liegt im Allgemeinen im Bereich von 80 bis 180°C.

Der Druck in der Strip-Reaktionskolonne beträgt im Allgemeinen 5 bis 300 kPa (0,05 bis 3 bar), vorzugsweise 10 bis 110 kPa (0,1 bis 1,1 bar). Besonders bevorzugt ist es, die Strip-Reaktionsko-
20 lonne bei einem Druck im Bereich von 50 bis 110 kPa (0,5 bis 1,1 bar) und insbesondere bei Normaldruck zu betreiben.

Die in der Strip-Reaktionskolonne herrschenden Temperaturen richten sich nach dem Druck, bei dem die Kolonne betrieben wird. Sie
25 liegen im Allgemeinen im Bereich von 30 bis 130°C, vorzugsweise 80 bis 130°C.

Die über Kopf der Strip-Reaktionskolonne abgezogene wässrige (dampfförmige oder flüssige) Hydroxylaminfraktion enthält übli-
30 cherweise 20 - 300 g Hydroxylamin/l und kann gewünschtenfalls in einer Destillationskolonne in einer üblichen technischen Ausführung aufkonzentriert werden. Eine Kolonne mit einer theoretischen Bodenzahl von 4 bis 30 ist bevorzugt. Der Zusatz von Stabilisator kann dabei vorteilhaft sein.

35

Die erhaltene Hydroxylaminlösung kann gewünschtenfalls in einer Destillationskolonne aufkonzentriert werden. Es kann vorteilhaft sein, vor der Destillation noch Stabilisator zuzugeben. Die Hydroxylaminlösung wird vorzugsweise in Höhe von etwa einem Drittel
40 der theoretischen Bodenzahl der Destillationskolonne eingespeist. Man erhält bei der Destillation über Kopf weitgehend hydroxylaminfreies Wasser und am Sumpf eine Hydroxylaminlösung, deren Konzentration von den Destillationsbedingungen abhängig ist.

45 Im Allgemeinen arbeitet man in der Destillationskolonne mit einem Druck im Bereich von 1 bis 200 kPa (0,01 bis 2 bar), vorzugsweise 5 bis 120 kPa (0,05 bis 1,2 bar), besonders bevorzugt 10 bis

110, kPa (0,1 bis 1,1 bar). Je höher das Hydroxylamin aufkonzentriert werden soll, umso schonender (niedriger Druck und niedrige Temperatur) muss destilliert werden. Die Destillation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

5

Das über Kopf der Destillationskolonne abgezogene Wasser bzw. der Brüden kann wieder direkt oder nach Kompression oder Überhitzung als Stripdampf in den Sumpf der Strip-Reaktionskolonne zurückgeführt oder als Abwasser der Abwasseraufbereitung zugeführt werden.

10

Gegebenenfalls wird über dem Zulaufboden noch eine Einrichtung zum Abscheiden mitgerissener Tröpfchen (z.B. Demister) installiert.

15

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgen die Neutralisation mit Ammoniak im Gegenstrom und das Ausstrippen des Hydroxylamins aus der Salzlösung in Kombination mit einer teilweisen Aufkonzentration der Hydroxylaminlösung in nur einer Kolonne, nämlich einer Strip-Reaktions-Destillationskolonne. Dabei wird Wasser über Kopf abdestilliert und die Entnahme der aufkonzentrierten Hydroxylaminlösung erfolgt etwa 1 bis 3 Böden über der Zuleitung der hydroxylammoniumsulfathaltigen Salzlösung. Die Salzlösung wird etwa in der Mitte der Kolonne zugespeist (ca. 10 bis 40 theoretische Böden über dem Sumpf). Der benötigte Ammoniak bzw. das Ammoniakwasser wird entweder direkt in den Sumpf geleitet, oder bevorzugterweise 1 bis 5 Böden oberhalb des Sumpfes. Letztere Ausgestaltung hat den Vorteil, dass die Böden unterhalb der Ammoniakeinleitestelle dazu dienen, den Ammoniak unterhalb der Zulaufstelle vollständig aus der Sumpfabauflösung auszustrippen.

20

25

30

Die hydroxylaminfreie Salzfraktion wird am Sumpf der Kolonne abgezogen. Die theoretische Bodenzahl der Strip-Reaktions-Destillationskolonne liegt im Allgemeinen im Bereich von 20 bis 50 und das Rücklaufverhältnis im Verstärkerteil wird so eingeregelt, dass es im Bereich von 0,5 bis 3 liegt. Im Übrigen wird die Strip-Reaktions-Destillationskolonne wie oben beschrieben betrieben.

35

40

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es einfach und schonend durchführbar ist. Der Eintrag von Metallionen wird sicher vermieden. Der Einsatz brennbarer Stoffe und das Arbeiten mit Feststoffen wird vermieden. Die Konzentration an Hydroxylamin ist über den gesamten Prozess gering. Beispielsweise liegt sie in der Strip-Reaktionskolonne bzw. Strip-Reaktions-Destillationskolonne bei weniger als 30 Gew.-%. Aufgrund der Betriebsweise der

45

Strip-Reaktionskolonne bzw. Strip-Reaktions-Destillationskolonne ist der Flüssigkeits-Hold-up minimal und die Verweilzeit im Prozess ist verhältnismäßig kurz. Hinzu kommt, dass die Betriebsweise der Strip-Reaktionskolonne bzw. Strip-Reaktions-Destillationskolonne es erlaubt, bei höheren Drücken und insbesondere bei Normaldruck zu arbeiten.

Die Hydroxylaminfreisetzung in der der Strip-Reaktionskolonne bzw. Strip-Reaktions-Destillationskolonne kann aufgrund der relativ kurzen Verweilzeiten falls gewünscht auch ohne den Zusatz von Stabilisator erfolgen. Dabei findet nur eine gegenüber stabilisierten Lösungen geringfügig erhöhte Zersetzung statt. Der Zusatz geeigneter Stabilisatoren, wie sie beispielsweise in der WO 97/22551 beschrieben werden kann die Hydroxylaminzerersetzung auf einen Minimalwert zurückdrängen.

Höhere Hydroxylaminkonzentrationen treten erst beim Aufkonzentrieren in einer Destillationskolonne auf. Die Hydroxylaminkonzentration lässt sich beliebig einstellen, beispielsweise im Bereich von 30 bis 70 Gew.-%. Um dabei das Zersetzungsrisiko zu verringern, kann in die zu destillierende Lösung Stabilisator gegeben werden.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren erforderlichen Apparaturen können aus nicht-metallischen Werkstoffen, wie Glas, Keramik, Kunststoffen, gefertigt werden. Dadurch ist die durch Metallionen initiierte Zersetzung ausgeschlossen. Überraschenderweise hat sich aber gezeigt, dass die Apparaturen auch aus speziellen metallischen Werkstoffen, wie Platin oder Gold, gefertigt werden können, ohne dass eine signifikant erhöhte Zersetzung des Hydroxylamins zu beobachten ist.

Aufgrund der einfachen aber gleichzeitig sicheren Prozessgestaltung ist für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in industriellem Maßstab ein nur geringer Investitionsbedarf erforderlich. Zudem ist das Verfahren nahezu beliebig scale-up-fähig.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird weiter anhand der in den Figuren 1 bis 2 geeigneten Fließschemata erläutert:

Gemäß Figur 1 erfolgt die Hydroxylaminfreisetzung und die Hydroxylaminabtrennung in einer Strip-Reaktionskolonne A, wobei die Hydroxylammoniumsalzlösung 1 auf den Kopf der Kolonne aufgegeben wird. In den Kolonnensumpf werden Ammoniak 2 und Wasserdampf 3 eingeleitet. Die Auftrennung erfolgt derart, dass am Sumpf der Kolonne die weitgehend hydroxylaminfreie Salzlösung 4 und über

10

Kopf eine, salzfreie wässrige Hydroxylaminfraktion 5 (dampfförmig oder flüssig) abgezogen wird. Falls gewünscht kann auf den Kopf der Stripkolonne Stabilisator 6 zugesetzt werden.

- 5 Gemäß Figur 2 wird die Hydroxylammoniumsalzlösung 1 in eine Strip-Reaktions-Destillationskolonne A+B eingespeist. Der untere Teil der Kolonne besteht aus einem Strippabschnitt A und der obere Teil aus einem Destillationsabschnitt B. Die Hydroxylammoniumsalzlösung 1 wird zwischen diesen beiden Abschnitten d.h. auf
- 10 den Kopf des Strippabschnittes eingespeist. Die Hydroxylaminfreisetzung und Hydroxylaminauftrennung in der Strip-Reaktions-Destillationskolonne erfolgt derart, dass am Sumpf der Kolonne die weitgehend hydroxylaminfreie Salzlösung 4 und über Kopf weitgehend hydroxylaminfreies Wasser 8 abgezogen werden. Die salzfreie,
- 15 ca. 5 bis 60 gew.-%ige Hydroxylaminlösung 5 wird über einen Seitenabzug entnommen. Falls gewünscht, kann Stabilisator auf den Kopf der Stripkolonne A 6 und/oder auf den Kopf der Destillationskolonne B 7 zugesetzt werden.
- 20 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu begrenzen.

- Die Versuche wurden in einer Laborversuchsanlage, bestehend im Wesentlichen aus einem Rührkessel, einer Glas-Stripkolonne und
- 25 einer nachgeschalteten Glas-Destillationskolonne mit den entsprechenden Vorratsbehältern, Dosierpumpen, Produktbehältern auf Waagen, Dampfanschluss am Kolonnensumpf und nachgeschalteten Kühlern, durchgeführt. Die Stripkolonne hatte einen Innendurchmesser von 50 mm, eine Höhe von 3000 mm und war mit Füllkörpern, Durchmesser 5 mm, gefüllt. Bei der Destillationskolonne handelte es
- 30 sich um eine Doppelmantelkolonne, Innendurchmesser 45 mm, Höhe 2,5 m, die mit Füllkörpern, Durchmesser 5 mm, gefüllt war.

- Ausgangsprodukt war Hydroxylammoniumsulfatlösung (25 gew.-%ig).
- 35 Der Hydroxylammoniumsulfatlösung wurde gegebenenfalls Stabilisator zugesetzt. In den Vergleichsbeispielen wurde die Lösung kontinuierlich mittels einer Pumpe in einen kontinuierlich durchströmten Rührkessel aus Glas, 100 ml, geleitet. Gleichzeitig wurde kontinuierlich soviel an Base mittels Pumpe dem Rührkessel
- 40 zugegeben, dass sich der gewünschte Neutralisationspunkt, erkennbar am pH-Wert, einstellt.

Die Base Hydroxylamin wurde durch die Umsetzung mit Natronlauge bzw. Ammoniak freigesetzt.

45

Aus der wässrigen Salzlösung wurde in der Stripkolonne die freie Base Hydroxylamin mit Dampf (ca. 1 bis 6 kg Dampf/kg Feed) ausgestrippt. Der Dampf wurde direkt in den Sumpf der Kolonne geleitet. Die Salzlösung wurde kontinuierlich am Sumpf der Kolonne abgezogen.

Der Brüden aus der Stripkolonne mit ca. 2 bis 10 Gew.-% Hydroxylamin wurde in den untersten Boden der nachgeschalteten Destillationskolonne geleitet. Am Kopf der Destillationskolonne wurde Destillat (weitgehend hydroxylaminfreies Wasser) abgezogen. Ein Teil des Kondensats wurde als Rücklauf auf die Kolonne zurückgeleitet. Aus dem Sumpf wurde wässrige Hydroxylaminlösung (3 bis 40 Gew.-% HA) abgezogen.

15 Vergleichsbeispiel 1:

Gewinnung von freiem Hydroxylamin aus Hydroxylammoniumsulfat mit Natronlauge und nachfolgende Abtrennung einer wässrigen Hydroxylaminlösung von der Natriumsulfatlösung durch Strippen mit Wasserdampf in einer Kolonne.

1012 g/h stabilisierte Hydroxylammoniumsulfatlösung und 296 g/h 50 gew.-%ige Natronlauge wurden kontinuierlich in dem Rührkesselreaktor vermischt und die ablaufende Lösung wurde direkt auf den Kopf der Stripkolonne geleitet. Die Feed-Lösung enthielt etwa 8,2 Gew.-% Hydroxylamin. In den Sumpf der Stripkolonne wurden 3500 g/h Dampf eingeleitet. Der am Kopf der Stripkolonne austretende Brüden gelangte direkt in die Destillationskolonne. Diese wurde mit einem Rücklaufverhältnis von ca. 0,6 bei Normaldruck betrieben. Der Sumpf der Destillationskolonne wurde nicht beheizt. Die ablaufende Sumpfflüssigkeit wurde gekühlt und gesammelt. Sie enthielt etwa 7 Gew.-% Hydroxylamin. Die Sumpfablauflösung aus der Stripkolonne enthielt etwa 0,2 Gew.-% Hydroxylamin. Die Hydroxylaminverluste über die gesamte Versuchsanlage durch Zersetzung betrugen etwa 3,3 Gew.-%. Die Ausbeute an Hydroxylamin betrug 94 Gew.-%.

40

Vergleichsbeispiel 2:

Gewinnung von freiem Hydroxylamin aus Hydroxylammoniumsulfat mit Ammoniak und nachfolgende Abtrennung einer wässrigen Hydroxylaminlösung von der Ammoniumsulfatlösung durch Strippen mit Wasserdampf in einer Kolonne.

12

Der Versuch wurde analog Beispiel 1 durchgeführt. Eingesetzt wurden 710 g/h Hydroxylammoniumsulfatlösung und 541 g/h Ammoniakwasser (24,9 Gew.-% NH_3). Die Feed-lösung enthielt ca. 6,1 Gew.-% Hydroxylamin. Die Versuchsbedingungen - pH-Wert, Temperatur und

- 5 Druck - waren dieselben wie bei Beispiel 1. Der Sumpfablauf aus der Destillationskolonne enthielt nur 3,3 Gew.-% Hydroxylamin. Die Sumpfablauflösung aus der Stripkolonne enthielt dagegen etwa 2,5 Gew.-% Hydroxylamin. Die Hydroxylaminzersetzung betrug ca. 6,6 Gew.-%. Die Ausbeute an Hydroxylamin betrug nur 59 Gew.-%.
- 10 Aufgrund der geringen Basenstärke des Ammoniaks wurde das Hydroxylamin in dem Rührkessel nur zum Teil freigesetzt und ca. 32 % des eingesetzten Hydroxylamins verließen die Stripkolonne unumgesetzt als Hydroxylammoniumsulfat über den Sumpfablauf.

15 Beispiel 1:

Gewinnung von freiem Hydroxylamin aus Hydroxylammoniumsulfat mit Ammoniak im Gegenstrom durch direktes Einleiten in den Sumpf der Stripkolonne bei gleichzeitiger Abtrennung einer wässrigen Hydro-

- 20 xylaminlösung von der Ammoniumsulfatlösung durch Strippen mit Wasserdampf.

710 g/h stabilisierte Hydroxylammoniumsulfatlösung wurden direkt am Kopf der Stripkolonne eingeleitet. In den Sumpf der Stripkolonne wurden 3500 g/h 1,5-bar-Dampf (ca. 130°C) und gleichzeitig 631 g/h Ammoniakwasser eingespeist. Die Sumpfablauflösung aus der Stripkolonne enthielt etwa 0,16 Gew.-% Hydroxylamin. Der Sumpfablauf aus der Destillationskolonne enthielt 5,35 Gew.-% Hydroxylamin. Die Hydroxylaminzersetzung betrug ca. 3,5 Gew.-%. Die Aus-

30 beute an Hydroxylamin betrug damit 94 Gew.-%. Aufgrund der Gegenstrombehandlung konnte somit überraschenderweise das Hydroxylamin auch durch die schwache Base Ammoniak nahezu vollständig freigesetzt und gleichzeitig abgetrennt werden. Eine vermehrte Zersetzung wurde nicht festgestellt.

35

Das Ergebnis ist umso überraschender, als Ammoniak unter den vorliegenden Betriebsbedingungen nur sehr gering wasserlöslich ist.

Beispiel 2:

40

Gewinnung von freiem Hydroxylamin aus Hydroxylammoniumsulfat mit Ammoniak analog Beispiel 1, aber bei höherer Kolonnenbelastung und nur stöchiometrischem Ammoniakzusatz.

- 45 1421 g/h stabilisierte Hydroxylammoniumlösung wurden direkt am Kopf der Stripkolonne eingeleitet. In den Sumpf der Stripkolonne wurden 3500 g/h 1,5-bar-Dampf und gleichzeitig 370 g/h Ammoniak-

wasser eingespeist. Die Sumpfablauflösung aus der Stripkolonne enthielt etwa 1,7 Gew.-% Hydroxylamin. Der Sumpfablauf aus der Destillationskolonne enthielt 8,7 Gew.-% Hydroxylamin. Die Hydroxylaminzersetzung betrug ca. 4,4 Gew.-%. Die Ausbeute an Hydroxylamin betrug damit 82 Gew.-%. Auch bei stöchiometrischer Ammoniakzugabe und deutlich gesteigerter Kolonnenbelastung konnte eine weit über dem Gleichgewichtswert (siehe Vergleichsbeispiel 2) liegende Hydroxylaminausbeute erreicht werden. Bei optimaler Auslegung der Stripkolonne und der Kolonnenbelastung lässt sich hier noch eine deutlich höhere Hydroxylaminausbeute erreichen.

Beispiel 3:

Gewinnung von freiem Hydroxylamin aus Hydroxylammoniumsulfat mit Ammoniak im Gegenstrom durch direktes Einleiten in den Sumpf der Stripkolonne bei gleichzeitiger Abtrennung einer wässrigen Hydroxylaminlösung von der Ammoniumsulfatlösung durch Strippen mit Wasserdampf in Abwesenheit von Stabilisator.

Der Versuch aus Beispiel 1 wurde in gleicher Weise wiederholt (541 g/h statt 631 g/h Ammoniakwasser). Allerdings wurde der Hydroxylammoniumsulfatlösung kein Stabilisator zugesetzt. D.h. die Freisetzung und die Abtrennung des Hydroxylamins erfolgten in völliger Abwesenheit von Stabilisator. Die Sumpfablauflösung aus der Stripkolonne enthielt wiederum nur etwa 0,16 Gew.-% Hydroxylamin. Der Sumpfablauf aus der Destillationskolonne enthielt 5,2 Gew.-% Hydroxylamin. Die Hydroxylaminzersetzung betrug nur ca. 4,4 Gew.-%. Die Ausbeute an Hydroxylamin betrug damit 94 Gew.-%. Dieser Versuch zeigte, dass durch die Gegenstrombehandlung in einer Stripkolonne aufgrund der geringen Verweilzeit auch ohne den Zusatz von Stabilisator die übliche hohe Ausbeute erreicht werden kann. Die Zersetzung nimmt nur sehr gering zu.

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung von freiem
5 Hydroxylamin durch Behandlung einer Hydroxylammoniumsalzlösung mit einer Base und destillativer Auftrennung der erhaltenen Lösung in eine wässrige Hydroxylaminlösung und eine Salzfraktion, dadurch gekennzeichnet, dass man die Lösung im Gegenstrom mit Ammoniak oder Ammoniakwasser als Base behandelt und gleichzeitig durch Behandlung mit Wasser und/oder
10 Wasserdampf die Auftrennung vornimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Gegenstrombehandlung und die destillative Auftrennung mit Hilfe einer Stripkolonne durchführt.
15
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die erhaltene Lösung durch Einleiten von Wasser und/oder Wasserdampf und Ammoniak und/oder Ammoniakwasser in den Kolonnensumpf im Gegenstrom behandelt.
20
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die wässrige Hydroxylaminlösung über Kopf der Stripkolonne abzieht.
25
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einem Druck in der Stripkolonne im Bereich von 5 bis 300 kPa, vorzugsweise 10 bis 110 kPa, arbeitet.
30
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die erhaltene wässrige Hydroxylaminlösung in einer Destillationskolonne aufkonzentriert.
- 35 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einem Druck in der Destillationskolonne im Bereich von 1 bis 200 kPa, vorzugsweise 10 bis 110 kPa, arbeitet.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das in der Destillationskolonne über Kopf abgezogene Wasser, gegebenenfalls gasförmig, wieder in den Sumpf der Stripkolonne zurückführt.
40

45

15

9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das Ausstrippen des freien Hydroxylamins aus der Salzlösung und die Aufkonzentration der Hydroxylaminlösung in einer Strip-Destillationskolonne durchführt.

5

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Entnahme der aufkonzentrierten Hydroxylaminlösung 1 bis 3 Böden über der Zuführung der Salzlösung erfolgt und das Wasser über Kopf und die Salzfraktion am Sumpf der Kolonne abgezogen werden.

10

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man allen Lösungen, die freies Hydroxylamin enthalten, einen Zersetzungsstabilisator zusetzt.

15

20

25

30

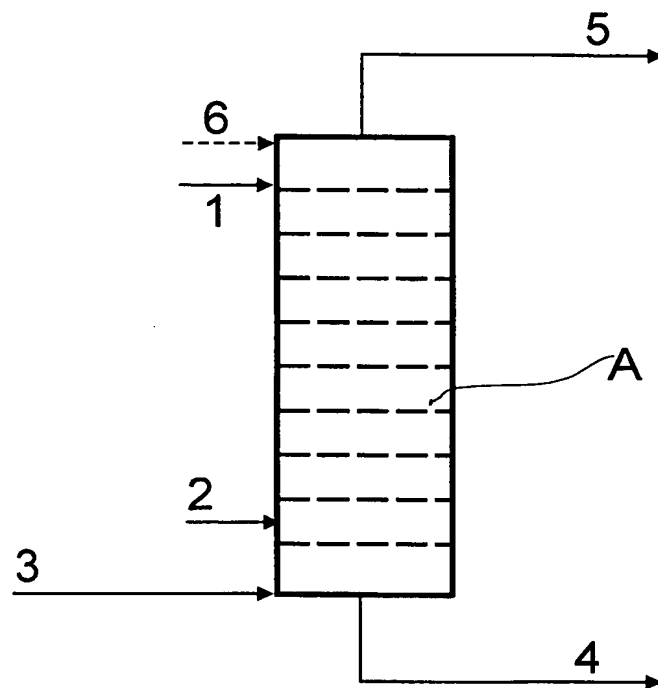
35

40

45

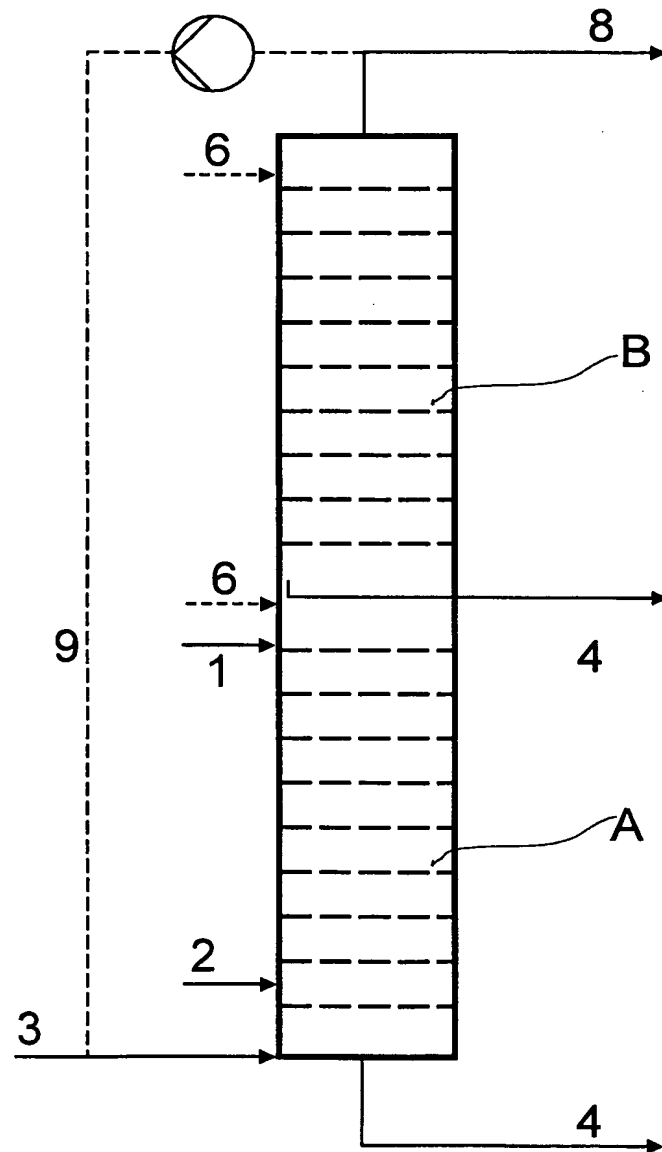
1/2

FIG. 1



ERSATZBLATT (REGEL 26)

FIG.2



ERSATZBLATT (REGEL 26)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Patent Application No

PCT/EP 98/04850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01B21/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 22551 A (BASF AG ; BASF CORP (US); WATZENBERGER OTTO (DE); SCHNEIDER HANS MI) 26 June 1997 cited in the application see the whole document -----	1-11
A	US 5 266 290 A (LEVINTHAL MICHAEL L ET AL) 30 November 1993 cited in the application -----	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 December 1998

Date of mailing of the international search report

21/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zalm, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04850

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9722551 A	26-06-1997	AU 1303997 A	14-07-1997
		AU 1304097 A	14-07-1997
		CA 2239253 A	26-06-1997
		CA 2239791 A	26-06-1997
		WO 9722550 A	26-06-1997
		EP 0868398 A	07-10-1998
		EP 0868399 A	07-10-1998
		HR 960599 A	28-02-1998
		HR 960601 A	30-04-1998
		NO 982847 A	17-08-1998
		NO 982849 A	19-08-1998
		US 5837107 A	17-11-1998
US 5266290 A	30-11-1993	EP 0603382 A	29-06-1994
		JP 6510517 T	24-11-1994
		WO 9401362 A	20-01-1994
		US 5472679 A	05-12-1995

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C01B21/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97 22551 A (BASF AG ; BASF CORP (US); WATZENBERGER OTTO (DE); SCHNEIDER HANS MI) 26. Juni 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-11
A	US 5 266 290 A (LEVINTHAL MICHAEL L ET AL) 30. November 1993 in der Anmeldung erwähnt -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Dezember 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zalm, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04850

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9722551 A	26-06-1997	AU 1303997 A	14-07-1997
		AU 1304097 A	14-07-1997
		CA 2239253 A	26-06-1997
		CA 2239791 A	26-06-1997
		WO 9722550 A	26-06-1997
		EP 0868398 A	07-10-1998
		EP 0868399 A	07-10-1998
		HR 960599 A	28-02-1998
		HR 960601 A	30-04-1998
		NO 982847 A	17-08-1998
		NO 982849 A	19-08-1998
		US 5837107 A	17-11-1998
US 5266290 A	30-11-1993	EP 0603382 A	29-06-1994
		JP 6510517 T	24-11-1994
		WO 9401362 A	20-01-1994
		US 5472679 A	05-12-1995

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.